

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-292917

(43)Date of publication of application : 20.10.2000

(51)Int.Cl. G03F 7/004  
 C09D145/00  
 // C09D201/00

(21)Application number : 11-098796

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 06.04.1999

(72)Inventor : FUJIMURA SATOSHI  
 KATAJIMA YOSHIKAZU  
 HANEDA HIDEO  
 IWAI TAKESHI

## (54) POSITIVE TYPE RESIST COMPOSITION

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To ensure excellent sensitivity and to form a fine resist pattern having no roundish top and excellent in squareness by using a positive type resist composition containing a mixture of a specified triphenylsulfonium salt and a specified sulfonium salt in a specified ratio.

**SOLUTION:** The positive type resist composition contains a polymer (A) having an acid dissociable group having alkali dissolution inhibiting capability and substituted for the hydrogen atom of a carboxyl group and a compound (B) which generates an acid when irradiated with a radiation. The solubility of polymer A to an aqueous alkali solution increases when the acid dissociable group is dissociated by the action of the acid generated by exposure. The compound B is a mixture of a triphenylsulfonium salt (b-1) having an optionally substituted benzene nucleus and a sulfonium salt (b-2) of the

formula, wherein Ar is aryl and X is a 1-15C fluoroalkylsulfonate ion. The amount of the salt b-1 is 5-25 wt.% of b-2.

## \* NOTICES \*

JPO and INPI are not responsible for any  
 damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.



2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

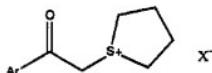
## CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1](A) A hydrogen atom of a carboxyl group is replaced by acid dissociation nature group which has alkali dissolution control ability, In a positive resist composition containing a compound which generates acid by the exposure of a polymer in which this acid dissociation nature group dissociates by operation of acid by which it was generated by exposure, and solubility to an alkaline aqueous solution increases, and (B) radiation, (B) An ingredient is a mixture with sulfonium salt expressed with a triphenylsulfonium salt which has a benzene nucleus which is not replaced [ substitution (b-1) or ], and following general formula (b-2) (I), (b-2) -- receiving (b-1) -- a positive resist composition mixing in 5 % of the weight - 25% of the weight of the range.

[Formula 1]

(I)



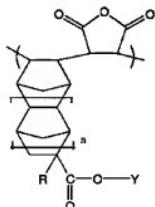
(Ar expresses an aryl group among a formula and X<sup>-</sup> expresses the fluoro alkyl-sulfonic-acid ion of the carbon numbers 1-15)

[Claim 2](A) The positive resist composition according to claim 1 which is a copolymer in which an ingredient includes a unit derived from a polycyclic type olefin which has an acid dissociation nature group at least (a-1), and a unit derived from a maleic anhydride (a-2).

[Claim 3](A) The positive resist composition according to claim 2 which is a copolymer in which an ingredient includes a unit expressed with following general formula (II).

[Formula 2]

(II)



(R expresses a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among a formula, Y expresses an acid dissociation nature group, and n is 0 or 1)

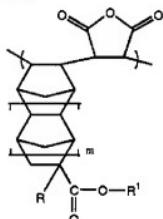
[Claim 4]The positive resist composition according to claim 3 whose Y is the 3rd class alkyl group or an alkoxyalkyl group.

[Claim 5]The positive resist composition according to claim 4 whose Y is a 1-ethyl-1-cyclohexyl group.

[Claim 6]A positive resist composition given in any 1 paragraph of Claims 3-5 which are the copolymers in which (A) includes a unit expressed with said general formula (II) and following general formula (III) at least.

[Formula 3]

(III)



(R is synonymous to the above among a formula, R' expresses the alkyl group which has at least one hydroxyl, and m is 0 or 1)

[Claim 7]The positive resist composition according to claim 6 whose R' is a low-grade mono- hydroxyalkyl group or a low-grade dihydroxy alkyl group.

[Claim 8]The positive resist composition according to claim 7 whose R' is 2-hydroxypropyl group or a 2,3-dihydroxybutyl group.

[Claim 9]A positive resist composition given in any 1 paragraph of Claims 1-8 which furthermore blend organic carboxylic acid, oxo acid of phosphorus, or its derivative 0.01 to 5% of the weight to (A).

[Claim 10]A positive resist composition given in any 1 paragraph given in Claims 1-9 which furthermore blends organic amine 0.01 to 5% of the weight to (A).

[Claim 11]A positive resist composition given in any 1 paragraph of Claims 1-10 which blend ester of bile acid which furthermore has an acid dissociation nature group one to 100% of the weight to (A).

[Claim 12]The positive resist composition according to claim 11 which is tert-butylester of bile acid chosen from a group which ester of bile acid becomes from cholic acid, deoxycholic acid, ursocholic acid, and lithocholic acid.

## DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a chemical amplification type positive resist composition.

[0002]

[Description of the Prior Art]Now, chemical amplification type resist for KrF (248 nm) excimer lasers is already put in practical use by resist pattern formation of 0.30 micrometer or less. On the other hand, development of the lithography process which used an ArF (193 nm) excimer laser of 0.15 micrometer or less is also performed briskly, and many proposals are made about the resist for ArF. For example, the resist composition using the polycyclic type polyolefin resin which has an acid dissociation nature group like a

tert-butoxy carbonyl group or a 1-methyl-1-cyclohexyl oxycarbonyl group is proposed by JP,H9-230595,A and JP,H9-244247,A. Furthermore, to WO97/33198, JP,H10-10739,A, and JP,H10-111569,A. The resist using the resin which carried out copolymerization of the norbornene which has acid dissociation nature groups, such as a tert-butoxy carbonyl group and a 1-methyl-1-cyclohexyl oxycarbonyl group, and the maleic anhydride is proposed. Further again JP,H10-130340,A, JP,H10-153864,A. The positive resist for ArF is proposed by JP,H10-198035,A, JP,H10-207058,A, JP,H10-207070,A, JP,H10-218941,A, and JP,H10-218947,A. As an acid generator of the positive resist for ArF, the thing of a large number, such as containing halogen organic compounds including onium salt, such as iodonium salt and sulfonium salt, a diazoketone compound, sulfone compounds, and a sulfonic acid compound, is mentioned as proposed by these gazettes. Especially, onium salt like especially triphenylsulfonium trifluoro methanesulfonate has the strong intensity of the acid by which it is generated, and is suitably used from excelling in sensitivity.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in the positive resist composition for ArF which used such onium salt for the acid generator, the top portion of a detailed resist pattern of 0.15 micrometer or less is roundish, and there is a problem of being inferior to rectangle nature. On the other hand, the onium salt expressed with general formula (I) of this invention is also indicated to JP,H10-282673,A. However, there is a problem of being inferior to sensitivity, in this onium salt. Therefore, the top portion of a detailed resist pattern of 0.15 micrometer or less is not roundish, and the purpose of this invention has it in offer of the positive resist composition for ArF which is excellent in the rectangle nature of a resist pattern while sensitivity is excellent.

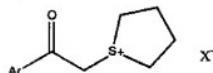
[0004]

[Means for Solving the Problem] This invention persons have solved above conventional SUBJECT by mixing a specific acid generator of a different kind at a predetermined rate, as a result of repeating research wholeheartedly. An invention of Claim 1 is replaced by acid dissociation nature group with which a hydrogen atom of the (A) carboxyl group has alkali dissolution control ability, In a positive resist composition containing a compound which generates acid by the exposure of a polymer in which this acid dissociation nature group dissociates by operation of acid by which it was generated by exposure, and solubility to an alkaline aqueous solution increases, and (B) radiation, (B) An ingredient is a mixture with sulfonium salt expressed with a triphenylsulfonium salt which has a benzene nucleus which is not replaced [ substitution (b-1) or ], and following general formula (b-2) (I), (b-2) — receiving (b-1) — a positive resist composition mixing in 5 % of the weight - 25% of the weight of the range is provided.

[0005]

[Formula 4]

(I)



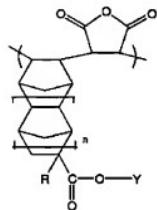
[0006](Ar expresses an aryl group among a formula and X<sup>-</sup> expresses the fluoro alkyl-sulfonic-acid ion of the carbon numbers 1-15)

The invention of Claim 2 provides the positive resist composition according to claim 1 which is a copolymer in which the (A) ingredient includes the unit derived from the polycyclic type olefin which has an acid dissociation nature group at least (a-1), and the unit derived from a maleic anhydride (a-2). The invention of Claim 3 provides the positive resist composition according to claim 2 which is a copolymer in which the (A) ingredient includes the unit expressed with following general formula (II).

[0007]

[Formula 5]

(II)



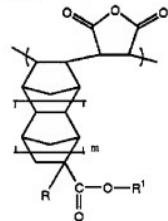
[0008](R expresses a hydrogen atom or a low-grade alkyl group among a formula, Y expresses an acid dissociation nature group, and n is 0 or 1)

An invention of Claim 4 provides the positive resist composition according to claim 3 whose Y is the 3rd class alkyl group or an alkoxyalkyl group. An invention of Claim 5 provides the positive resist composition according to claim 4 whose Y is a 1-ethyl-1-cyclohexyl group. An invention of Claim 6 provides with a positive resist composition of a description any 1 paragraph of Claims 3-5 which are the copolymers in which (A) includes a unit expressed with said general formula (II) and following general formula (III) at least.

[0009]

[Formula 6]

(III)



[0010](R is synonymous to the above among a formula, R' expresses the alkyl group which has at least one hydroxyl, and m is 0 or 1)

The invention of Claim 7 provides the positive resist composition according to claim 6 whose R' is a low-grade mono-hydroxyalkyl group or a low-grade dihydroxy alkyl group. The invention of Claim 8 and R' provide the positive resist composition according to claim 7 which is 2-hydroxypropyl group or a 2,3-dihydroxybutyl group. The invention of Claim 9 provides with the positive resist composition of a description any 1 paragraph of the Claims 1-8 which blend organic carboxylic acid, the oxo acid of

phosphorus, or its derivative 0.01 to 5% of the weight to (A) further. The invention of Claim 10 provides with the positive resist composition of a description any 1 paragraph given in Claims 1-9 which blends organic amine 0.01 to 5% of the weight to (A) further. The invention of Claim 11 provides with the positive resist composition of a description any 1 paragraph of the Claims 1-10 which blend ester of the bile acid which has an acid dissociation nature group further one to 100% of the weight to (A). The invention of Claim 12 provides the positive resist composition according to claim 11 which is tert-butylester of the bile acid chosen from the group which ester of bile acid becomes from cholic acid, deoxycholic acid, ursodeoxycholic acid, and lithocholic acid.

[0011]

[Embodiment of the Invention]  
(A) An ingredient (A) ingredient is a base-material-resin ingredient of a positive resist composition, and is a polymer in which the hydrogen atom of a carboxyl group is replaced with the acid dissociation nature group which has alkali dissolution control ability, this acid dissociation nature group dissociates by operation of the acid by which it was generated by exposure, and the solubility to an alkaline aqueous solution increases. Although a large number are proposed that it indicated such a polymer to the Prior art until now and it is not limited in particular, as a desirable polymer, A copolymer including the unit derived from the polycyclic type olefin which has an acid dissociation nature group at least (a-1), and the unit derived from a maleic anhydride (a-2) is mentioned.

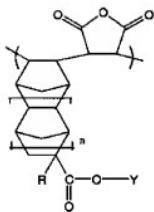
[0012]As an acid dissociation nature group, a publicly known thing can especially be used until now as an acid dissociation nature group in the positive resist for KrF, and the positive resist for ArF, and it is not limited. For example, a tert-butoxy carbonyl group, the 3rd class alkoxy carbonyl group; 1-methyl-1-cyclohexyl oxycarbonyl group in which all alkyl groups like a tert-amyoxy carbonyl group are aliphatic series straight chain hydrocarbon groups, A 1-ethyl-1-cyclohexyl oxycarbonyl group, The 3rd class alkoxy carbonyl group whose alkyl groups, such as a 2-methyl-2-adamanthyl oxycarbonyl group, are an aliphatic series straight chain hydrocarbon group and an aliphatic-cyclic-hydrocarbon group; A tetrahydrofuranoxycarbonyl group, The alkoxy alkoxy carbonyl group of annular [, such as a tetrahydropyranyl oxycarbonyl group and 1-ethoxyethyl oxycarbonyl group, ] or straight chain shape, etc. are mentioned.

[0013]Although what is a polycyclic type like a bicyclo[2.2.1]-2-heptene (norbornene) or tetracyclo [4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-dodecen, and has an ethylenic double bond as a polycyclic type olefin, for example is mentioned, In this invention, it is not limited to these. Preferably, the (A) ingredient has a good copolymer including the unit expressed with following general formula (II) at least, or this unit and the unit expressed with following general formula (III).

[0014]

[Formula 7]

(II)

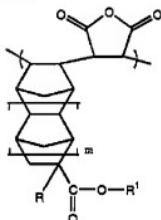


[0015] (R expresses a hydrogen atom or a low-grade alkyl group (for example, carbon numbers 1–3) among a formula, Y expresses an acid dissociation nature group, and n is 0 or 1)

[0016]

[Formula 8]

(III)



[0017] (the inside of a formula, and R — the above — the same — the alkyl group and m in which R' has at least one HIDOROKISHI are 0 or 1)

[0018] Although Y removes an ester part from an above mentioned acid dissociation nature group in general formula (II), Especially A tert-butyl group, a 1-methyl-1-cyclohexyl group, The 3rd class alkyl groups, such as a 1-ethyl-1-cyclohexyl group; alkoxyalkyl group; like a tetrahydropyran group, etc. are preferred, and especially, a 1-ethyl-1-cyclohexyl group is high sensitivity, and it can compound easily cheaply and is desirable.

[0019] If R' is a functional group for raising the adhesion of a silicon wafer, a silicon wafer in which an inorganic film was provided, and a regist layer in general formula (III) and it is an alkyl group which has at least one hydroxyl, Although not limited in particular, a low-grade mono-hydroxyalkyl group which has the carbon numbers 1–10, for example, and has one hydroxy group or two, or a low-grade dihydroxy alkyl group is preferred. A hydroxymethyl group, a hydroxyethyl group, a hydroxypropyl group, a hydroxybutyl group, a dihydroxybutyl group, a hydroxypentyl group, etc. especially specifically have 2-hydroxypropyl and a preferred 2,3-dihydroxybutyl group. A unit expressed with general formula (II) or (III). Output by which the Diels-Alder reaction of ester, a cyclopentadiene, or a dicyclopentadiene of acid dissociation nature group content acrylic acid or methacrylic acid may be carried out A maleic anhydride and dioxane, It can obtain by dissolving into a suitable organic solvent like a tetrahydrofuran, and adding and carrying out copolymerization of the radical polymerization initiators, such as benzoyl peroxide, 2,2'-azobisisobutyronitrile, acetyl peroxide, and lauryl peroxide. In this case, it corresponds, when a

cyclopentadiene is used and n and m are 0, and when a dicyclopentadiene is used and n and m are 1, it corresponds.

[0020]A copolymerization ratio of a maleic anhydride in general formula (II) or (III) and a polycyclic type olefin monomer which has an acid dissociation nature group of a theory top is 50-mol % respectively. However, since copolymerization of maleic anhydrides and polycyclic type olefin monomers also happens actually, upper copolymerization ratio is actually 40-60 mol of unit % derived from 40-60 mol of unit % derived from a maleic anhydride, and a polycyclic type olefin monomer, a case of a copolymer of general formula (II) and (III) — 40-90 mol of unit % of general formula (II) — desirable — 10-60 mol of unit % of 50-80-mol % and general formula (III) — it is 20-50-mol % preferably. If a unit of general formula (II) becomes less than these ranges, sensitivity will fall, and when too large, it is inferior to adhesion with a substrate. Copolymerization of the thing publicly known as a monomer of base material resin of the conventional positive resist for ArF may be carried out if needed besides a unit expressed with general formula (II) or (III). weight average molecular weight of the (A) ingredient of this invention — 2,000-15,000 — the range of 3,000-6,000 is preferably good.

[0021](B) With a compound which generates acid by the exposure of ingredient radiation, it is usually called an acid generator and many things are proposed that it indicated also to a Prior art until now. A triphenylsulfonium salt which has a benzene nucleus which is not replaced [ substitution (b-1) or ] as this acid generator in this invention, (b-2) It is a mixture with sulfonium salt expressed with following general formula (I), and it is the greatest feature to have mixed to (b-2) in 5 (b-1) % of the weight - 25% of the weight of the range.

[0022](b-1): With a triphenylsulfonium salt which has a benzene nucleus which is not replaced [ substitution or ]. For example, low-grade alkyl groups, such as a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, and a tert-butyl group; A methoxy group, Lower alkoxy groups, such as an ethoxy basis, a propoxy group, a butoxy group, and a tert-butoxy group; it can be a triphenylsulfonium salt which a benzene nucleus is replaced by substituents, such as halogen atom [ such as fluoride and chlorine, ], or does not have a substituent. Although an anion in particular is not limited, fluoro alkyl-sulfonic-acid ion of the carbon numbers 1-15 has strongly preferred intensity of acid.

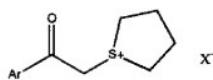
[0023]Specifically Trifluoro methanesulfonate of triphenylsulfonium, Nonafluorobutane sulfonate, heptadeca fluoroctyl sulfonate, Camphor sulfonate and naphthalene sulfonate; Trifluoro methanesulfonate of Tori (4-methylphenyl) sulfonium, Nonafluorobutane sulfonate, heptadeca fluoroctyl sulfonate, Camphor sulfonate and naphthalene sulfonate; Trifluoro methanesulfonate of 4-methylphenyl bis(4-ethoxyphenyl)sulfonium, Nonafluorobutane sulfonate, heptadeca fluoroctyl sulfonate, Camphor sulfonate and naphthalene sulfonate; Trifluoro methanesulfonate of 4-methoxyphenyl bis(4-chlorophenyl)sulfonium, Nonafluorobutane sulfonate, heptadeca fluoroctyl sulfonate, camphor sulfonate, naphthalene sulfonate, etc. are mentioned.

[0024](b-2) is expressed with the following general formula. :

[0025]

[Formula 9]

(I)

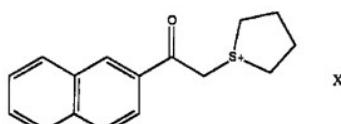
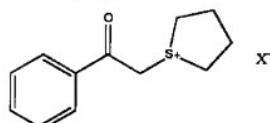


[0026](Ar expresses an aryl group among a formula and X<sup>-</sup> expresses the fluoro alkyl-sulfonic-acid ion of the carbon numbers 1-15)

[0027]As an aryl group, the phenyl group which is not replaced [ substitution or ] and a naphthyl group are mentioned, for example. Specifically, what is expressed with the following structural formula is mentioned.

[0028]

[Formula 10]



[0029]As for X<sup>-</sup>, trifluoro methanesulfonate, nonafluorobutane sulfonate, heptadeca fluorooctyl sulfonate, etc. are mentioned.

[0030]It is necessary to blend the mixing ratio of (b-2) with (b-1) to (b-2) in 5 (b-1) % of the weight - 25% of the weight of the range. Preferably, 10 % of the weight - 20 % of the weight are good. When the effect of the improvement in sensitivity becomes that (b-1) is less than 5 % of the weight insufficient and it exceeds 25 % of the weight conversely, the top of a resist pattern is roundish and inferior to rectangle nature.

[0031]It may mix further and onium salt of (b-1) and (b-2) may be used to such an extent that the purpose of this invention does not spoil these two or more sorts. It may mix and use to such an extent that the purpose of this invention does not spoil a publicly known acid generator similarly.

[0032](B) An ingredient can be preferably used at 1 to 10% of the weight of a rate 0.1 to 20% of the weight to the (A) ingredient.

[0033]Various additive agents can be blended with a constituent of this invention if needed. As an additive agent, ester etc. of bile acid which has organic carboxylic acid, oxo acid of phosphorus or its derivative, organic amine, and an acid dissociation nature group, for example are mentioned.

[0034]As organic carboxylic acid, although organic carboxylic acid, such as saturation or unsaturation aliphatic carboxylic acid, alicyclic carboxylic acid, and aromatic carboxylic acid, can be mentioned, it is not limited in particular. As saturated-fatty acids carboxylic acid, univalent or polyvalent carboxylic acid of formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, isobutyric acid, oxalic acid, malonic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, etc. is mentioned. As unsaturation aliphatic carboxylic acid, acrylic acid, crotonic acid, isocrotonic acid, 3-butene acid, methacrylic acid, 4-pentene acid, propiolic acid, 2-butene acid, maleic acid, fumaric acid, acetylene carboxylic acid, etc. are mentioned. As alicyclic carboxylic acid,

1,1-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,2-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,4-cyclohexanedicarboxylic acid, 1,1-cyclo HEKISHIRUJI acetic acid, etc. are mentioned. As aromatic carboxylic acid, aromatic carboxylic acid which has substituents, such as hydroxyl groups, such as para-hydroxybenzoic acid, o-hydroxybenzoic acid, 2-hydroxy-3-nitrobenzoic acid, phthalic acid, terephthalic acid, and isophthalic acid, a nitro group, and a carboxyl group, is mentioned.

[0035]A concrete target as oxo acid of phosphorus, or its derivative Phosphoric acid, phosphorous acid, Phosphoric acid, such as phosphoric acid di-n-butyl ester and diphenyl phosphate ester, phosphorous acid, or a derivative like those ester, Phosphonic acid, phosphonic acid dimethyl ester, phosphonic acid di-n-butyl ester, Phosphonic acid, such as phenylphosphonic acid, phosphonic acid diphenyl ester, and phosphonic acid dibenzyl ester, and a derivative like those ester, Although phosphinic acid, such as phosphinic acid and phenylphosphinic acid, and a derivative like those ester are mentioned, it is not limited to these.

[0036]Permeability [ as opposed to ArF laser light in saturated-fatty acids follows carboxylic acid such as malonic acid and succinic acid, ] is high in these, and since it excels in definition, it is desirable.

[0037]As organic amine, although fatty amine, aromatic amine, and heterocyclic amine are mentioned, it is not limited to these, for example. As fatty amine, diethylamine, triethylamine, n-propylamine, Di-n-propylamine, tri-n-propylamine, tri-isopropanolamine, isopropylamine, tributylamine, tripentylamine, triethanolamine, dipropanolamine, tripropanolamine, etc. are mentioned. As aromatic amine, benzylamine, aniline, N-methylaniline, N,N-dimethylaniline, o-methylaniline, m-methylaniline, p-methylaniline, N,N-diethylaniline, diphenylamine, di-p-tolyl amine, etc. are mentioned. As heterocyclic amine, pyridine, o-methylpyridine, o-ethylpyridine, 2,3-lutidine, 4-ethyl-2-methylpyridine, 3-ethyl-4-methylpyridine, etc. are mentioned. In these, permeability [ as opposed to ArF laser light in fatty amines, such as tripentylamine ] is high, and since it excels in resist pattern shape, it is desirable.

[0038]Organic carboxylic acid, oxo acid of phosphorus, or a blending ratio of the derivative is 0.02 to 0.2% of the weight of a range preferably 0.01 to 5% of the weight to the (A) ingredient. Definition and sensitivity improve that it is this range, and it is desirable. A blending ratio of organic amine is 0.02 to 0.2% of the weight of a range preferably 0.01 to 5% of the weight to the (A) ingredient. Resist pattern shape and sensitivity improve that it is this range, and it is desirable.

[0039]Ester of bile acid which has an acid dissociation nature group is publicly known as a dissolution inhibitor of a positive resist for ArF, and is not limited in particular. This ester is not limited to these, although tert-butylester of bile acid chosen from cholic acid, deoxycholic acid, ursodeoxycholic acid, lithocholic acid, etc., tetrahydropyranyl ester, ethoxyethyl ester, etc. are mentioned. It is tert-butylester of said bile acid preferably. This ester shows high permeability over an ArF excimer laser, and in order that an acid dissociation nature group may dissociate by operation of acid generated from an acid generator, in order to improve contrast of a resist pattern, it is used if needed. The blending ratio is 5 to 20 % of the weight preferably one to 100% of the weight to the (A) ingredient.

[0040]A compatible additive, for example, an antihalation agent, a surface-active agent, etc. can be further blended with a constituent of this invention suitably if needed.

[0041]As for a positive type photoresist composition of this invention, it is preferred to dissolve each above-mentioned ingredient in a suitable solvent, and to use in a form of a solution. As an example of such

a solvent, a solvent used for the conventional positive type photoresist composition can be mentioned. For example, acetone, methyl ethyl ketone, cyclohexanone, methyl isoamyl ketone, Ketone, such as 2-heptanone; Ethylene glycol, propylene glycol, A diethylene glycol, ethylene glycol mono-acetate, propylene glycol mono-acetate, Diethylene-glycol mono-acetate or these monomethyl ether, A polyhydric alcohol class of monoethyl ether, monopropyl ether, monobutyl ether, or monophenyl ether, and its derivative; Cyclic ether; and ethyl lactate like dioxane, Ester species, such as methyl-acetate, ethyl acetate, butyl acetate, methyl pyruvate, ethyl pyruvate, methoxy methyl propionate, and ethoxyethyl propionate, can be mentioned. These may be used independently, and may mix and use two or more sorts.

[0042] If an example is shown about the suitable directions for a constituent of this invention, first, apply a solution of a positive resist composition with a spinner etc., and will dry, a photosensitive layer will be made to form on substrates, such as a silicon wafer, and it will expose via a photo mask in which a pattern was subsequently drawn. Next, if negatives are developed with an alkaline aqueous solution like a developing solution, for example, 1 to 10-% of the weight tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution, after carrying out exposure afterbaking (PEB) of this, dissolution removal of the exposure part is carried out, and a picture (resist pattern) faithful to a mask pattern can be acquired. In order to improve the definition of a resist pattern further, it is good to make an inorganic or organic antireflection film intervene between a substrate and a photosensitive layer obtained using a constituent of this invention. The isolated pattern can enjoy especially an effect of this invention rather than a line and space pattern.

[0043]

[Function] There is the greatest feature of this invention in having mixed specific onium salt of a different kind at a predetermined rate as an acid generator of a positive resist composition. In conventional technology, there is no thought of mixing positively and using a specific acid generator of a different kind. For example, in working example of the Patent Gazette about the aforementioned positive resist, most acid generators are blended independently. Although the mixture of triphenylsulfonium triflate and dibutylnaphthyl sulfonium triflate is indicated in working example 8 of JP,H10-218947,A, both mixing ratio is not indicated concretely at all. The acid generator in the positive resist composition of this invention, (b-1) it is a mixture of the triphenylsulfonium salt which has a benzene nucleus which is not replaced [substitution or ], and the sulfonium salt expressed with the above-mentioned (b-2) general formula (I) — (b-2) — receiving (b-1) — it is mixing in 5 % of the weight — 25% of the weight of the range. (b-1) and (b-2) are publicly known ingredients, for example, (b-2) is indicated to JP,H10-282673.A. However, when (b-1) is used alone, When the top portion of a detailed resist pattern of 0.15 micrometer or less is roundish although excelled, sensitivity had the problem of being inferior to rectangle nature and (b-2) was used alone, there was a problem of being inferior to the sensitivity of what [ excellent ] in rectangle nature. According to this invention, by mixing (b-2) with (b-1) at a specific rate, It was able to become possible to acquire only the strong point, without making the fault which both have reveal, namely, while sensitivity was excellent, the top portion of a detailed resist pattern of 0.15 micrometer or less could not be roundish, and the positive resist composition for ArF which is excellent in the rectangle nature of a resist pattern was able to be obtained.

[0044]

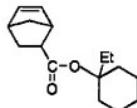
[Example] Hereafter, working example and a comparative example explain this invention further.

The example 1 (composition of a polycyclic type olefin monomer) of manufacture

it writes dissolving the 1-ethyl-1-hydroxycyclohexane 128g and 120 g of triethylamine in 600 ml of tetrahydrofurans, and cooling by an ice bath — it \*\*(ed), and it was dropped at it, having applied 91 g of acrylic acidchloride to this for 10 minutes. subsequently, it returns to a room temperature slowly and writes for further 24 hours — it \*\*(ed). After washing a reaction solution enough until it became neutrality with water, the tetrahydrofuran was removed by the rotating evaporator and 95 g (52% of yield) of acrylic acid 1-ethyl-1-cyclohexyl was obtained. Subsequently, it was dropped, having applied 35 g of cyclopentadienes which are written while cooling 91 g of obtained acrylic acid 1-ethyl-1-cyclohexyl by an ice bath and which are produced by \*\*(ing), heating a dicyclopentadiene to this at 40 \*\*, and carrying out a pyrolysis to it for 60 minutes. it writes after the end of dropping for further 12 hours — it \*\*(ed). Distillation under reduced pressure of this reaction solution was carried out on 1mmHg and 115–117 \*\* conditions, and the compound which has the following chemical formula was obtained.

[0045]

[Formula 11]



[0046]Et expresses an ethyl group. The yield was 119g (96% of yield).

[0047]The analytical data of the proton NMR are :proton NMR:0.8ppm, 1.2–1.7 ppm, 1.9 ppm, 2.2 ppm, 2.9 ppm, 3.2 ppm, 6.0 ppm, and 6.2 ppm; The analytical data of FTIR are :2972–cm<sup>-1</sup>, 2936 cm<sup>-1</sup>, 2863 cm<sup>-1</sup>, 2726 cm<sup>-1</sup>, 1449 cm<sup>-1</sup>, 1336 cm<sup>-1</sup>, and 1271 cm<sup>-1</sup>;.

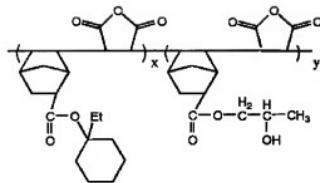
The above-mentioned compound was identified from the above analytical data.

[0048]The example 2 (composition of the copolymer 1) of manufacture

It is made to be the same as that of the Diels–Alder reaction of 24.8 g of polycyclic type monomers, and the example 1 of manufacture obtained in the example 1 of manufacture, 13.0g of polycyclic type monomers and 16.3 g of maleic anhydrides which were produced by making carry out the Diels–Alder reaction of the 2-hydroxypropyl acrylate with a cyclopentadiene are dissolved in the dioxane 54.1g, 5.4 g of azobisisobutyronitrile was added as a reactional initiator, and the polymerization reaction was carried out at 70 \*\* for 24 hours. Operation of having poured a reactant into 1 l. of n-heptane, and depositing a polymer was repeated twice after ending reaction. Reduced pressure drying of the obtained copolymer was carried out under the room temperature. Thus, the compound which has the following chemical formula was obtained.

[0049]

[Formula 12]

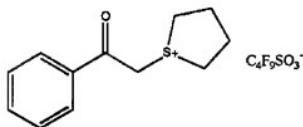


[0050]The yield of this copolymer was 26g, weight average molecular weight was 4700, and the degree of dispersion was 1.8. x and y were 40-mol % 60-mol%, respectively.

[0051]copolymer 1 ((A) ingredient) 100 weight section; obtained in the example 2 of working example 1 manufacture — triphenyl SURUHONIMU trifluoro methanesulfonate (b-1) (ingredient) 0.6 weight section; — the sulfonium salt (b-2) (ingredient) (five weight section;) which has a following chemical formula

[0052]

[Formula 13]



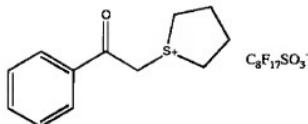
[0053]In addition, as an ingredient, tert-butylester 7 weight section [ of cholic acid ]; — tert-butylester 3 weight section [ of lithocholic acid ]; — it dissolving in propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 650 weight section, and malonic acid 0.025 weight section; and tripentylamine 0.1 weight section. The positive-type-photosensitive solution was obtained.

[0054]Subsequently, the resist layer of 0.4 micrometer of thickness was formed by applying this positive-type-photosensitive solution on the silicon wafer in which the SiON film was formed using the spinner, and drying for 90 seconds at 140 \*\* on a hot plate. Subsequently, with the ArF exposure device (made by NIKON CORP.), after irradiating with an ArF excimer laser (193 nm) selectively, PEB treatment was carried out for 90 seconds, and, subsequently paddle development of the 130 \*\* was carried out for 30 seconds in tetramethylammonium hydroxide solution 2.38% of the weight, and it rinsed for 30 seconds and dried.

[0055]When the 0.16-micrometer line and space pattern formed by such operation measured the exposure time (sensitivity) formed in 1:1 per mJ/cm<sup>2</sup> (amount of energy), it was 50mJ/cm<sup>2</sup>. Although the resist pattern shape was skirt breadth a little, it was a good thing which does not have film decrease and a radius of circle in a top portion. When similarly the exposure time (sensitivity) in which a 0.12-micrometer isolated resist pattern (a line and space is 1:3) is formed was measured, it was 36mJ/cm<sup>2</sup>. The resist pattern shape was a good thing which is dramatically excellent in vertical nature and does not have film decrease and a radius of circle in a top portion.

[0056](b-1) is replaced with 0.3 weight sections (b-2) (receiving 6 % of the weight) in working example 2 working example 1, and they are further (b-2) tales doses of the following sulfonium salt. [0057]

[Formula 14]



[0058] Except it having been alike and having replaced with, the positive-type-photosensitive solution was prepared like working example 1, and the resist pattern was formed on the conditions same subsequently as working example 1. When the 0.16-micrometer line and space pattern formed by such operation measured the exposure time (sensitivity) formed in 1:1 per mJ/cm<sup>2</sup> (amount of energy), it was 65mJ/cm<sup>2</sup>. Although the resist pattern shape was skirt breadth a little, it was a good thing which does not have film decrease and a radius of circle in a top portion. When similarly the exposure time (sensitivity) in which a 0.12-micrometer isolated resist pattern (a line and space is 1:3) is formed was measured, it was 48mJ/cm<sup>2</sup>. The resist pattern shape was a good thing which is dramatically excellent in vertical nature and does not have film decrease and a radius of circle in a top portion.

[0059]In working example 3 working example 2, except having replaced (b-1) with 0.8 weight sections (b-2) (receiving 16 % of the weight), the positive-resist solution was prepared like working example 2, and the resist pattern was formed on the conditions same subsequently as working example 1. When the 0.16-micrometer line and space pattern formed by such operation measured the exposure time (sensitivity) formed in 1:1 per  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  (amount of energy), it was  $45\text{mJ}/\text{cm}^2$ . Although the resist pattern shape was skirt breadth a little, it was a good thing which does not have film decrease and a radius of circle in a top portion. When similarly the exposure time (sensitivity) in which a 0.12-micrometer isolated resist pattern (a line and space is 1:3) is formed was measured, it was  $32\text{mJ}/\text{cm}^2$ . By the top part, the resist pattern shape was a good thing which is excellent in vertical nature, although there were few radii of circle.

[0060]In comparative example 1 working example 2, except having excluded (b-1), the positive-resist solution was prepared like working example 2, and the resist pattern was formed on the conditions same subsequently as working example 1. When the 0.16-micrometer line and space pattern formed by such operation measured the exposure time (sensitivity) formed in 1:1 per mJ/cm<sup>2</sup> (amount of energy), it was 70mJ/cm<sup>2</sup>. Although the resist pattern shape was skirt breadth a little, it was a good thing which does not have film decrease and a radius of circle in a top portion. When similarly the exposure time (sensitivity) in which a 0.12-micrometer isolated resist pattern (a line and space is 1:3) is formed was measured, it was 64mJ/cm<sup>2</sup>. Although the resist pattern shape was excellent in vertical nature, it was a poor thing which has film decrease and a radius of circle in a top portion.

[0061]In comparative example 2 working example 2, except having excluded (b-2) (b-1), and having considered it as five weight sections, the positive-resist solution was prepared like working example 2, and the resist pattern was formed on the conditions same subsequently as working example 1. 0.20 micrometer of the line and space pattern formed by such operation was a limit, and the resist pattern shape was a poor thing which has them. [ large film decrease of a top portion and a radius of circle and close to a triangle ] Similarly, 0.13 micrometer was a limit and the resist pattern shape of the isolated resist pattern (a line and space is 1:3) was a poor thing which has them. [ large film decrease of a top portion and a radius of circle and close to a triangle ]

[0062]

[Effect of the Invention]According to this invention, while sensitivity is excellent, the top portion of a detailed resist pattern of 0.15 micrometer or less is not roundish, and the positive resist composition for ArF which is excellent in the rectangle nature of a resist pattern is provided.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開号

特開2000-292917

(P2000-292917A)

(43) 公開日 平成12年10月20日 (2000.10.20)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
 G 0 3 F 7/004  
 C 0 9 D 145/00  
 // C 0 9 D 201/00

識別記号  
 5 0 3

F I  
 G 0 3 F 7/004  
 C 0 9 D 145/00  
 201/00

5 0 3 A 2 H 0 2 5  
 4 J 0 3 8

テ-マコト(参考)

審査請求 未請求 請求項の数12 O.L. (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平11-98796

(22) 出願日 平成11年4月6日(1999.4.6)

(71) 出願人 00022039

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72) 発明者 藤村 哲史

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(72) 発明者 片島 美和

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東  
京応化工業株式会社内

(74) 代理人 100057874

弁理士 曽我 道熙 (外6名)

最終頁に続く

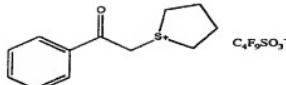
## (54) 【発明の名称】 ポジ型レジスト組成物

## 〔57〕【要約】

【課題】 感度が優れるとともにレジストパターンの矩形性に優れるA r F用のポジ型レジスト組成物の提供。

【解決手段】 (A) 酸解離性基を有する基材樹脂および(B)酸発生剤を含み、(B)成分が例えば(b-1)トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタノンスルホネートと(b-2)下記式(I)のスルホニウム塩との混合物であり、(b-2)に対して(b-1)を5～25重量%の範囲で混合した組成物。

## 【化1】

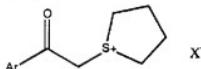


## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)カルボキシル基の水素原子がアルカリ溶解抑制能を有する酸解離性基で置換され、露光により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離しアルカリ水溶液への溶解度が増大する重合体および(B)放射線の照射により鍍を発生する化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物において、(B)成分が(b-1)置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と(b-2)下記一般式(I)で表されるスルホニウム塩との混合物であって、(b-2)に対して(b-1)を5重量%～25重量%の範囲で混合したことと特徴とするポジ型レジスト組成物。

## 【化1】

(I)



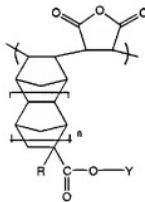
(式中、Arはアリール基を表し、X<sup>-</sup>は炭素数1～15のフルオロアルキルスルホン酸イオンを表す)

【請求項2】 (A)成分が、少なくとも(a-1)酸解離性基を有する多環式オレフィンから誘導される単位と(a-2)無水マレイン酸から誘導される単位とを含む共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項3】 (A)成分が下記一般式(II)で表される単位を含む共重合体である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物。

## 【化2】

(II)



(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を表し、Yは酸解離性基を表し、nは0または1である)

【請求項4】 Yが第3級アルキル基またはアルコキシアルキル基である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物。

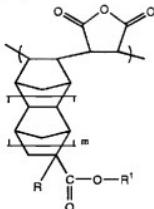
【請求項5】 Yが1-エチル-1-シクロヘキシル基である請求項4に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項6】 (A)が少なくとも前記一般式(II)および下記一般式(III)で表される単位を含む共重合体である請求項3ないし5のいずれか1項に記載のポジ型

## レジスト組成物。

## 【化3】

(III)



(式中、Rは前記に同義であり、R<sup>1</sup>は少なくとも一つのヒドロキシル基を有するアルキル基を表し、mは0または1である)

【請求項7】 R<sup>1</sup>が低級のモノヒドロキシアルキル基または低級のジヒドロキシアルキル基である請求項6に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項8】 R<sup>1</sup>が2-ヒドロキシプロピル基または2,3-ジヒドロキシブチル基である請求項7に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項9】 さらに有機カルボン酸または燐のオキソ酸若しくはその誘導体を(A)に対し0.01～5重量%配合してなる請求項1ないし8のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項10】 さらに有機アミンを(A)に対し0.01～5重量%配合してなる請求項1ないし9記載のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項11】 さらに酸解離性基を有する胆汁酸のエステルを(A)に対し1～100重量%配合してなる請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物。

【請求項12】 胆汁酸のエステルがコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリトコール酸からなる群から選択された胆汁酸のtert-アーチカルエステルである請求項11記載のポジ型レジスト組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は化学增幅型のポジ型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】現在、0.30μm以下のレジストパターン形成には、既にK-F(2.48nm)エキシマレーザー用の化学增幅型レジストが実用化されている。一方では、0.15μm以下のAr-F(1.93nm)エキシマレーザー用を用いたリソグラフィープロセスの開発も盛んに行われ、Ar-F用レジストについて多数の提案がなされている。例えば、特開平9-230595号公報、特開平9-244247号公報には、tert-アーチカルオキ

シカルボニル基や1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基のような酸解離性基を有する多環式ボリオレフィン樹脂を用いたレジスト組成物が提案されている。さらにWO 97/33198、特開平10-10739号公報、特開平10-111569号公報には、tert-ブチルオキシカルボニル基や1-メチル-1-シクロヘキシルオキシカルボニル基等の酸解離性基を有するノルボルネンと無水マレイン酸を共重合させた樹脂を用いたレジストが提案されている。さらにまた、特開平10-130340号公報、特開平10-153864号公報、特開平10-198035号公報、特開平10-207058号公報、特開平10-218941号公報、特開平10-218947号公報にもAr F用ポジ型レジストが提案されている。これらの公報に提案されているように、Ar F用ポジ型レジストの酸発生剤としては、ヨードニウム塩やスルホニウム塩などのオニウム塩を始めとして、ハロゲン含有有機化合物、ジアゾケトン化合物、スルホン化合物、スルホン酸化合物など多数のものが挙げられている。中でも、とくにトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートのようなオニウム塩は、発生する酸の強度が強く、感度に優れることから好適に用いられている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなオニウム塩を酸発生剤に用いたAr F用ポジ型レジスト組成物では、0.15 μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯び、矩形性に劣るという問題がある。他方、本発明の一般式(Ⅰ)で表されるオニウム塩も特開平10-282673号公報に記載されている。しかし、該オニウム塩では感度に劣るという問題がある。したがって本発明の目的は、感度が優れるとともに0.15 μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯びず、レジストパターンの矩形性に優れるAr F用のポジ型レジスト組成物の提供にある。

## 【0004】

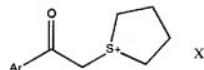
【課題を解決するための手段】本発明者は鋭意研究を重ねた結果、特定異種の酸発生剤を所定の割合で混合することにより、上記のような従来の課題を解決することができた。請求項1の発明は、(A)カルボキシリ基の水素原子がアルカリ溶解抑制能を有する酸解離性基で置換され、露光により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離しアルカリ水溶液への溶解度が増大する重合体および(B)放射線の照射により酸を発生する化合物を含有してなるポジ型レジスト組成物において、(B)成分が(b-1)置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と(b-2)下記一般式(1)で表されるスルホニウム塩との混合物であって、(b-2)に対して(b-1)を5重量%~25重量%の範囲で混合したことを特徴とするポジ型レジスト組成

物を提供するものである。

## 【0005】

## 【化4】

(I)



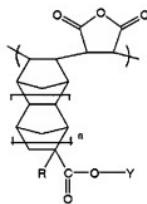
【0006】(式中、Arはアリール基を表し、Xは炭素数1~15のフルオロアルキルスルホン酸イオンを表す)

請求項2の発明は、(A)成分が、少なくとも(a-1)酸解離性基を有する多環式オレフィンから誘導される単位と(a-2)無水マレイン酸から誘導される単位とを含む共重合体である請求項1に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項3の発明は、(A)成分が下記一般式(II)で表される単位を含む共重合体である請求項2に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

## 【0007】

## 【化5】

(II)



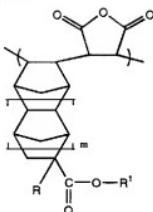
【0008】(式中、Rは水素原子または低級アルキル基を表し、Yは酸解離性基を表し、nは0または1である)

請求項4の発明は、Yが第3級アルキル基またはアルコキシアルキル基である請求項3に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項5の発明は、Yが1-エチル-1-シクロヘキシル基である請求項4に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項6の発明は、(A)が少なくとも前記一般式(II)および下記一般式(III)で表される単位を含む共重合体である請求項3ないし5のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

## 【0009】

## 【化6】

(III)



【0010】(式中、Rは前記に同義であり、R'は少なくとも一つのヒドロキシル基を有するアルキル基を表し、mは0または1である)

請求項7の発明は、R'が低級のモノヒドロキシアルキル基または低級のジヒドロキシアルキル基である請求項6に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項8の発明は、R'が2-ヒドロキシプロピル基または2, 3-ジヒドロキシチル基である請求項7に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項9の発明は、さらに有機カルボン酸または構のオキソ酸若しくはその誘導体を(A)に対し0.1~5重量%配合してなる請求項1ないし8のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項10の発明は、さらに有機アミンを(A)に対し0.01~5重量%配合してなる請求項1ないし9記載のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項11の発明は、さらに酸解離性基を有する胆汁酸のエステルを(A)に対し1~100重量%配合してなる請求項1ないし10のいずれか1項に記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。請求項12の発明は、胆汁酸のエステルがコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびトコール酸からなる群から選択された胆汁酸のtert-ブチルエステルである請求項11記載のポジ型レジスト組成物を提供するものである。

【0011】

## 【発明の実施の形態】(A)成分

(A)成分はポジ型レジスト組成物の基材樹脂成分であり、カルボキシル基の水素原子がアルカリ溶解抑制能を有する酸解離性基で置換され、露光により発生した酸の作用により該酸解離性基が解離しアルカリ水溶液への溶解度が増大する重合体である。このような重合体は從来の技術に記載したようにこれまで多數提案されており、とくに限定されないが、好ましい重合体としては、少なくとも(a-1)酸解離性基を有する多環式オレフィンから誘導される単位と(a-2)無水マレイン酸から誘導される単位を含む共重合体が挙げられる。

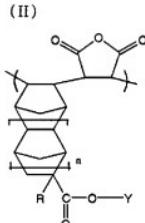
【0012】酸解離性基としては、これまでKrF用ポジ型レジスト、ArF用ポジ型レジストにおける酸解離

性基として公知のものを使用できとくに限定されない。例えば、tert-ブチルオキシカルボニル基、tert-アミルオキシカルボニル基のようなアルキル基が全て脂肪族直鎖状炭化水素基である第3級アルキルオキシカルボニル基；1-メチル-1-シクロヘキシリオキシカルボニル基、1-エチル-1-シクロヘキシリオキシカルボニル基、2-メチル-2-アダマンチルオキシカルボニル基などのようなアルキル基が脂肪族直鎖状炭化水素基と脂肪族環状炭化水素基である第3級アルキルオキシカルボニル基；テトラヒドロフランオキシカルボニル基、テトラヒドロビラニルオキシカルボニル基、1-エトキシエチルオキシカルボニル基などの環状または直鎖状のアルコキシアルキルオキシカルボニル基などが挙げられる。

【0013】多環式オレフィンとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]-2-ヘプテン(ノルボルネン)やテトラシクロ[4.4.0.1<sup>2,5</sup>.1<sup>7,10</sup>]-3-デセーンのような多環式であってエチレン性二重結合を有するものが挙げられるが、本発明ではこれらに限定されるものではない。好ましくは、(A)成分は少なくとも下記一般式(II)で表される単位、またはこの単位と下記一般式(III)で表される単位を含む共重合体がよい。

【0014】

【(II)】

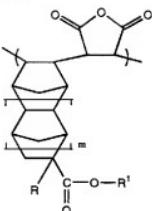


【0015】(式中、Rは水素原子または低級アルキル基(例えは炭素数1~3)を表し、Yは酸解離性基を表し、nは0または1である)

【0016】

【(III)】

(III)



【0017】(式中、Rは前記に同じ、R<sup>1</sup>は少なくとも一つのヒドロキシを有するアルキル基、mは0または1である)

【0018】一般式(II)において、Yは上記で挙げた酸解離性基からエステル部分を除いたものであるが、とくにはtert-ブチル基、1-メチル-1-シクロヘキシリ基、1-エチル-1-シクロヘキシリ基などのような第3級アルキル基；テトラヒドロビラニル基のようなアルコキシアルキル基；などが好ましく、とくには、1-エチル-1-シクロヘキシリ基が高感度であり、また安価に容易に合成でき好ましい。

【0019】一般式(III)において、R<sup>1</sup>はシリコンウエーハや無機膜が設けられたシリコンウエーハとレジスト層との密着性を向上させるための官能基であり、少なくとも一つのヒドロキシリ基を有するアルキル基であれば、とくに限定されないが、例えば炭素数1～10を有し、かつヒドロキシリ基1つまたは2つを有する低級のモノヒドロキシアルキル基または低級のジヒドロキシアルキル基が好ましい。具体的には、ヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、ヒドロキシプロピル基、ヒドロキシブチル基、ジヒドロキシブチル基、ヒドロキシベンチル基などがあり、とくには2ヒドロキシプロピル、2、3ジヒドロキシブチル基が好ましい。一般式(II)または(III)で表される単位は、酸解離性基含有アクリル酸またはメタクリル酸のエステルとシクロペンタジエンまたはジシクロペンタジエンとをDiels-Alder反応させ得られる生成物を無水マレイン酸とジオキサン、テトラヒドロフランのよう適当な有機溶媒中に溶解し、過酸化ペンゼン、2、2'-アゾビシソウプロピトリル、アセチルバーオキシド、ラウリルバーオキシド等のラジカル重合開始剤を加え、共重合させることにより得ることができる。なお、この際、シクロペンタジエンを用いた場合nとmが0の場合に相当し、ジシクロペンタジエンを用いた場合nとmが1の場合に相当する。

【0020】一般式(II)または(III)における無水マレイン酸と酸解離性基を有する多環式オレフィンモノマーとの共重合割合は理論上は各々50モル%である。しかし、実際には無水マレイン酸同士、多環式オレフィンモノマー同士の共重合も起こるため、実際上の共重合

割合は無水マレイン酸から誘導される単位40～60モル%、多環式オレフィンモノマーから誘導される単位40～60モル%である。また、一般式(II)と(III)の共重合体の場合は、一般式(II)の単位40～90モル%、好ましくは50～80モル%、一般式(III)の単位10～60モル%、好ましくは20～50モル%である。一般式(II)の単位がこれらの範囲より少くなると感度が低下し、多すぎると基板との密着性に劣る。なお、一般式(II)または(III)で表される単位以外にも、従来のArF用ポジ型レジストの基材樹脂のモノマーとして公知のものを必要に応じ共重合させてもよい。本発明の(A)成分の重量平均分子量は2,000～15,000、好ましくは3,000～6,000の範囲がよい。

#### 【0021】(B)成分

放光線の照射により酸を発生する化合物とは、通常酸発生剤と称され、従来の技術にも記載したようにこれまで多数のものが提案されている。本発明においては、この酸発生剤として、(b-1) 置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩と、(b-2) 下記一般式(1)で表されるスルホニウム塩との混合物であって、(b-2)に対して(b-1)5重量%～25重量%の範囲で混合したことが最大の特徴である。

【0022】(b-1)：置換または未置換のベンゼン核を有するトリフェニルスルホニウム塩とは、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、tert-ブチル基などの低級アルキル基；メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、tert-ブトキシ基等の低級アルコキシ基；フッ素、塩素などのハロゲン原子；などの置換基でベンゼン核が置換されているか、あるいは置換基を有さないトリフェニルスルホニウム塩であることができる。アニオンはとくに限定されないが、炭素数1～1.5のフルオロアルキルスルホン酸イオンが酸の強度が強く好ましい。

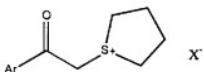
【0023】具体的には、トリフェニルスルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；トリ(4-メチルフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；4-メチルフェニルビス(4-エトキシフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロクチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネート；4-メトキシフェニルビス(4-クロロフェニル)スルホニウムのトリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタ

デカフルオロオキチルスルホネート、カンファースルホネートおよびナフタレンスルホネートなどが挙げられる。

【0024】(b-2)は、下記の一般式で表される：

[459]

( I )

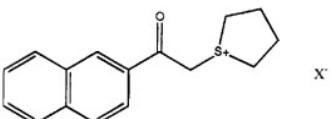
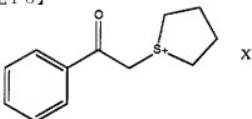


【0026】(式中、Arはアリール基を表し、X<sup>-</sup>は炭素数1~15のフルオロアルキルスルホン酸イオンを表す)

【0027】アリール基としては、例えば置換または未置換のフェニル基、ナフチル基が挙げられる。具体的には、次の構造式で表されるものが挙げられる。

[0028]

[410]



【0029】X-は、トリフルオロメタンスルホネート、ノナフルオロブタンスルホネート、ヘプタデカフルオロオクチルスルホネートなどが挙げられる。

【0030】(b-1)と(b-2)との混合割合は、(b-2)に対して(b-1)5重量%~25重量%の範囲で配合する必要がある。ましまくは、10重量%~20重量%がよい。(b-1)が5重量%未満であると感度向上の効果が不十分となるし、逆に25重量%を超えるとレジストパターンのトップが丸みを帯び矩形性になる。

【0031】(b-1) と (b-2) のオニウム塩はこれら2種以上を本発明の目的が損なわない程度にさらに混合して用いてもよい。さらに、同様に公知の酸発生剤を本発明の目的が損なわない程度に混合して用いてもよい。

【0032】(B) 成分は、(A) 成分に対し、0.1～2.0重量%、好ましくは1～1.0重量%の割合で用いることができる。

【0033】本発明の組成物には、必要に応じて各種添加剤を配合することができる。添加剤としては、例えば

有機カルボン酸、矯のオキソ酸若しくはその誘導体、有機アミン、酸解離性基を有する胆汁酸のエスチル等が挙げられる。

【0034】有機カルボン酸としては、飽和または不飽和脂肪族カルボン酸、脂環式カルボン酸、芳香族カルボン酸等の有機カルボン酸を挙げることができるが、とくに限定されるものではない。飽和脂肪族カルボン酸としては、硬脂酸、酢酸、プロピオノ酸、酪酸、イソ酪酸、シユウ酸、マロン酸、カハク酸、グルタル酸、アビシン酸等の1価または2価カルボン酸が主である。

10 等の1価または多価カルボン酸が挙げられる。不飽和脂肪族カルボン酸としては、アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸、3-ブテン酸、メタクリル酸、4-ペニン酸、プロピオル酸、2-ブチノン酸、マレイン酸、フマル酸、アセチレンカルボン酸等が挙げられる。脂環式カルボン酸としては、1, 1-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 1-シクロヘキシリジン酸等が挙げられる。芳香族カルボン酸としては、p-ヒドロキ辛酸、o-ヒドロキ辛酸、2-ヒドロキシ-3-ニトロ辛酸、フタル酸、テレフタル酸、イソフタル酸等の水酸基、ニトロ基、カルボキシル基等の置換基を有する芳香族カルボン酸が挙げられる。

【0035】燐のオキソ酸若しくはその誘導体としては、具体的にはリン酸、亜リン酸、リン酸ジ $n$ -ブチルエス<sup>30</sup>タル、リン酸ジフェニルエス<sup>タル等の</sup>のリノ酸または亜リン酸あるいはそれらのエス<sup>タル</sup>のような誘導体、ホスホン酸、ホスホン酸ジメチルエス<sup>タル</sup>、ホスホン酸ジ $n$ -ブチルエス<sup>タル</sup>、フェニルホスホン酸、ホスホン酸ジフェニルエス<sup>タル</sup>、ホスホン酸ジベンジルエス<sup>タル等の</sup>。

ホスホル酸およびそれらのエストルのような誘導体、ホスフィン酸、フェニルホスフィン酸等のホスフィン酸およびそれらのエストルのような誘導体が挙げられるがこれらに限定されるものではない。

【0036】これらの中でもラロン酸、コハク酸等の飽和脂肪族カルボン酸がA + Fレーザー光に対する透過性が高く、解像性に優れるので好ましい。

【0037】有機アミンとしては、例えは、脂肪族アミン、芳香族アミン、複素環式アミンが挙げられるがこれらに限定されるものではない。脂肪族アミンとしては、ジエチルアミン、トリエチルアミン、n-ブロピルアミン、ジ-n-ブロピルアミン、トリ-n-ブロピルアミン、トリソイプロパノールアミン、イソプロピルアミン、トリブチルアミン、トリベンチルアミン、トリエタノールアミン、ジプロパノールアミン、トリプロパノールアミン等が挙げられる。芳香族アミンとしては、ベンジルアミン、アニリン、N-メチルアニリン、N、N-ジメチルアニリン、o-メチルアニリン、m-メチルアニリン、p-メチルアニリン、N、N-ジエチルアニリン、ジフェニルアミン、ジ-n-トリアミン等が挙げられる。

られる。複素環式アミンとしては、ピリジン、オーメチルピリジン、オーエチルピリジン、2-,3-ジメチルピリジン、4-エチル-2-メチルピリジン、3-エチル-4-メチルピリジン等が挙げられる。これらの中で、トリベンチルアミン等の脂肪族アミンがArFレーザー光に対する透過性が高く、レジストパターン形状に優れるので好ましい。

【0038】有機カルボン酸または燐のオキソ酸若しくはその誘導体の配合割合は(A)成分に対し、0.1～5重量%、好ましくは0.02～0.2重量%の範囲である。この範囲であると、解像性および感度が向上し好ましい。有機アミンの配合割合は(A)成分に対し、0.01～5重量%、好ましくは0.02～0.2重量%の範囲である。この範囲であると、レジストパターン形状および感度が向上し好ましい。

【0039】酸解離性基を有する胆汁酸のエスチルはArF用ポジ型レジストの溶解抑制剤として公知であり、とくに限定されない。該エスチルはコール酸、デオキシコール酸、ウルソコール酸およびリコール酸等から選択された胆汁酸のtert-ブチルエスチル、テトラヒドロビラニルエスチル、エトキシチャルエスチル等が挙げられるがこれらに限定されない。好ましくは前記胆汁酸のtert-ブチルエスチルである。該エスチルはArFエキシマレーザーに対する高い透過性を示し、酸発生剤から発生した酸の作用により酸解離性基が解離するため、レジストパターンのコントラストを向上するためには必要に応用される。その配合割合は、(A)成分に対し1～100重量%、好ましくは5～20重量%である。

【0040】また本発明の組成物には、さらに必要に応じて、相容性のある添加物、例えばハレーション防止剤や界面活性剤等を適宜配合することができます。

【0041】本発明のポジ型ホトレジスト組成物は、上記した各成分を適当な溶剤に溶解して溶液の形で用いるのが好ましい。このような溶剤の例としては、従来のポジ型ホトレジスト組成物に用いられる溶剤を挙げることができ、例えばアセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサン、メチルイソアミルケトン、2-ヘプタノン等のケトン類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、エチレングリコールモノアセテート、プロピレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノアセテート、あるいはこれらのモノメチルエーテル、モノエチルエーテル、モノプロピルエーテル、モノブチルエーテルまたはモノフェニルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体；ジオキサンのような環式エーテル類；および乳酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、ビルビン酸メチル、ビルビン酸エチル、メトキシプロピオン酸メチル、エトキシプロピオン酸エチル等のエスチル類を挙げることができる。これらは単独で用いてもよいし、2種以上を混

合して用いてもよい。

【0042】本発明の組成物の好適な使用方法について一例を示すと、まず、シリコンウェーハ等の基板上に、ポジ型レジスト組成物の溶液をスピナー等で塗布し、乾燥して感光層を形成させ、次いでパターンが描かれたホトマスクを介して露光する。次にこれを露光後加熱(PEB)した後、現像液、例えば1～10重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液のようなアルカリ性水溶液で現像すると、露光部が溶解除去されてマスクパターンに忠実な画像(レジストパターン)を得ることができる。なお、レジストパターンの解像性をさらに高めるためには、基板と本発明の組成物を用いて得られる感光層との間に無機または有機の反射防止膜を介在させるとよい。また、ラインアンドスペースパターンよりも孤立パターンの方が、本発明の効果をよく享受することができる。

#### 【0043】

【作用】本発明の最大の特徴は、ポジ型レジスト組成物の酸発生剤として、特定異種のオニウム塩を所定の割合で混合したことにある。従来技術においては、特定異種の酸発生剤を粗略的に混合して用いるという思想はない。例えば前記のポジ型レジストに関する特許公報の実施例では、酸発生剤をほとんど単独で配合している。なお、特開平10-218947号公報の実施例8には、トリフェニルスルホニウムトリフレートとジブチルナフチルスルホニウムトリフレートの混合物が記載されているが、両者の混合比率等は全く具体的に記載されていない。本発明のポジ型レジスト組成物における酸発生剤は、(b-1)置換または未置換のベンゼン核を有する

トリフェニルスルホニウム塩と、(b-2)上記一般式(I)で表されるスルホニウム塩との混合物であり。

(b-2)に対して(b-1)を5重量%～25重量%の範囲で混合している。なお、(b-1)および(b-2)は公知の成分であり、例えば(b-2)は特開平10-282673号公報に記載されている。しかしながら、(b-1)を単独で使用した場合は、感度は優れるものの0.15μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯び、矩形性に劣るという問題点があり、(b-2)を単独で使用した場合には、矩形性には優れるものの感度に劣るという問題点があった。本発明によれば、(b-1)と(b-2)を特定の割合で混合することにより、両者のもつ欠点を発現させずに長所だけを獲得することが可能となり、すなわち、感度が優れるとともに0.15μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯びず、レジストパターンの矩形性に優れるArF用のポジ型レジスト組成物を得ることができた。

#### 【0044】

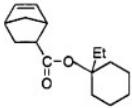
【実施例】以下、本発明を実施例および比較例によりさらに説明する。

## 製造例1 (多環式オレフィンモノマーの合成)

1-エチル-1-ヒドロキシシクロヘキサン1.28gとトリエチアルアミン1.20gをテトラヒドロフラン6.00mlに溶解し、氷浴で冷却しながらく押し、これにアクリル酸クロリド9.1gを10分間かけて滴下した。次いでゆっくり室温に戻し、さらに24時間かく押しした。反応溶液を水で中性になるまで十分洗浄したのち、テトラヒドロフランをロータリー-エバボレーターで除去し、アクリル酸1-エチル1-シクロヘキシル9.5g(収率52%)を得た。次いで、得られたアクリル酸1-エチル1-シクロヘキシル9.1gを氷浴で冷却しながらく押し、これにジシクロベタニジエンを40℃にて加熱し熱分解して得られるシクロベタニジエン3.5gを6.00分間かけて滴下した。滴下終了後、さらに12時間かく押しした。この反応溶液を1mmHg、115~117℃の条件で減圧蒸留し、次の化学式を有する化合物を得た。

【0045】

【化11】



【0046】なお、Eはエチル基を表す。その収量は1.19g(収率96%)であった。

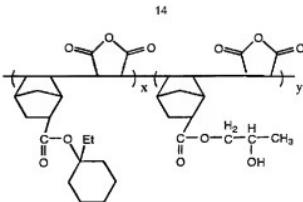
【0047】また、プロトンNMRの分析データは：プロトンNMR；0.8ppm, 1.2~1.7ppm, 1.9ppm, 2.2ppm, 2.9ppm, 3.2ppm, 6.0ppm, 6.2ppmであり；FTIRの分析データは：2972cm<sup>-1</sup>, 2936cm<sup>-1</sup>, 2863cm<sup>-1</sup>, 2726cm<sup>-1</sup>, 1449cm<sup>-1</sup>, 1336cm<sup>-1</sup>, 1271cm<sup>-1</sup>である；以上の分析データより上記化合物が同定された。

【0048】製造例2(共重合体1の合成)

製造例1で得られた多環式モノマー24.8g、製造例1のDiels-Alder反応と同様にして、アクリル酸2-ヒドロキシプロピルをシクロベタニジエンとDiels-Alder反応させて得られた多環式モノマー13.0gおよび無水マレイン酸16.3gをジオキサン54.1gに溶解し、反応開始剤としてアソビスイソブチロニトリル5.4gを加え、70℃で24時間重合反応させた。反応終了後、反応物をn-ヘプタン1リットル中に注加して重合体を析出させる操作を2回繰り返した。得られた共重合体を室温下で減圧乾燥した。このようにして、次の化学式を有する化合物を得た。

【0049】

【化12】



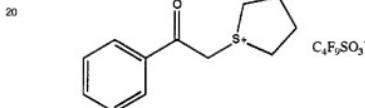
【0050】この共重合体の収量は2.6gであり、重量平均分子量は4700で、分散度は1.8であった。なお、x、yはそれぞれ6.0モル%、4.0モル%であつた。

【0051】実施例1

製造例2で得た共重合体1((A)成分)1.00重量部；トリフェニルスルホニムトリフルオロメタンスルホネート((b-1)成分)0.6重量部；下記化学式を有するスルホニウム塩((b-2)成分)5重量部；

【0052】

【化13】



【0053】その他成分として、コール酸のtert-ブチルエステル7重量部；リトコール酸のtert-ブチルエステル3重量部；マロン酸0.025重量部；およびトリベンチルアミン0.1重量部をプロビレングリコールモノメチルエーテルアセテート6.50重量部に溶解してポジ型ホトレジスト溶液を得た。

【0054】次いで、このポジ型ホトレジスト溶液をスピナーを用いてSiON膜が形成されたシリコンウェーハ上に塗布し、ホットプレート上で140℃で90秒間乾燥することにより、膜厚0.4μmのレジスト層を形成した。次いで、ArF露光装置(ニコン社製)により、ArFエキシマレーザー(193nm)を選択的に照射したのち、130℃、90秒間PEB処理し、次いで、3.8重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で30秒間パドル現像し、30秒間水洗して乾燥した。

【0055】このような操作で形成された0.16μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間(感度)をmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー/1cm<sup>2</sup>)単位で測定したところ、5.0mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや幅広いものであった。同様にして、0.12μmの孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)が形成される露光時間(感度)を測定したところ、3.6mJ/cm<sup>2</sup>であつた。

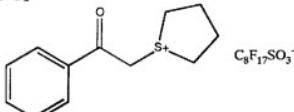
た。また、そのレジストパターン形状は、非常に垂直性に優れトップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。

#### 【0056】実施例2

実施例1において、(b-1)を0.3重量部((b-2)に対し6重量%)に代え、さらに(b-2)を同量の下記スルホニウム塩

#### 【0057】

#### 【化14】



【0058】に代えた以外は、実施例1と同様にしてポジ型ホトレジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成された0.16 μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間(感度)をmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、6.5 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや裾広がりであるが、トップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。同様にして、0.12 μmの孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)が形成される露光時間(感度)を測定したところ、4.8 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、非常に垂直性に優れトップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。

#### 【0059】実施例3

実施例2において、(b-1)を0.8重量部((b-2)に対し1.6重量%)に代えた以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成された0.16 μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間(感度)をmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、4.5 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや裾広がりであるが、トップ部分に膜減りと

丸みのない良好なものであった。同様にして、0.12 μmの孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)が形成される露光時間(感度)を測定したところ、3.2 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、トップ部分僅かな丸みがあるが垂直性に優れる良好なものであった。

#### 【0060】比較例1

実施例2において、(b-1)を省いた以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実

施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成された0.16 μmのラインアンドスペースパターンが1:1に形成される露光時間(感度)をmJ/cm<sup>2</sup>(エネルギー量)単位で測定したところ、7.0 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、やや裾広がりであるが、トップ部分に膜減りと丸みのない良好なものであった。同様にして、0.12 μmの孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)が形成される露光時間(感度)を測定したところ、6.4 mJ/cm<sup>2</sup>であった。また、そのレジストパターン形状は、垂直性には優れるがトップ部分に膜減りと丸みのある不良なものであった。

#### 【0061】比較例2

実施例2において、(b-2)を省き(b-1)5重量部とした以外は、実施例2と同様にしてポジ型レジスト溶液を調製し、次いで実施例1と同様な条件でレジストパターンを形成した。このような操作で形成されたラインアンドスペースパターンは0.20 μmが限界であり、そのレジストパターン形状は、トップ部分の膜減りと丸みが大きく三角形に近い不良なものであった。同様に孤立レジストパターン(ラインアンドスペースが1:3)も0.13 μmが限界であり、そのレジストパターン形状は、トップ部分の膜減りと丸みが大きく三角形に近い不良なものであった。

#### 【0062】

**【発明の効果】**本発明によれば、感度が優れるとともに0.15 μm以下の微細なレジストパターンのトップ部分が丸みを帯びず、レジストパターンの矩形性に優れるArF用のポジ型レジスト組成物が提供される。

フロントページの続き

(72)発明者 羽田 英夫

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

(72)発明者 岩井 武

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京応化工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AA01 AA03 AC04 AC08 AD03

BE07 BG00 CB08 CB10 CB41

CC20

4J038 CG081 CM011 CM021 GA02

JA35 JA55 JB01 JC17 JC22

JC29 NA18 PA17 PB09